



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-331886

出 願 人

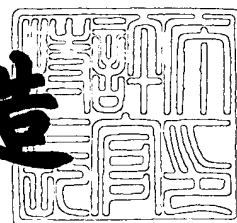
Applicant(s):

三ツ星ベルト株式会社

2001年11月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3097991

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTA02553

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 23/12

【発明者】

    【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通 4 丁目 1 番 2 1 号 三ツ星ベルト株式会社内

    【氏名】 榎並 博秀

【発明者】

    【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通 4 丁目 1 番 2 1 号 三ツ星ベルト株式会社内

    【氏名】 小野 健郎

【発明者】

    【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通 4 丁目 1 番 2 1 号 三ツ星ベルト株式会社内

    【氏名】 久保本 謙二

【発明者】

    【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通 4 丁目 1 番 2 1 号 三ツ星ベルト株式会社内

    【氏名】 戸田 善博

【特許出願人】

    【識別番号】 000006068

    【住所又は居所】 神戸市長田区浜添通 4 丁目 1 番 2 1 号

    【氏名又は名称】 三ツ星ベルト株式会社

    【代表者】 西河 紀男

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010412

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物およびこれを用いた表皮体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スラッシュ成形に用いる粉末材料の素材となる熱可塑性エラストマー組成物であり、

ポリプロピレン樹脂 1 0 0 重量部に対し、

ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック A と水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B から構成され、重合体ブロック B の水素添加率が 9 0 % 以上であり、かつビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中に占める割合が 5 重量%を超え 2 5 重量%未満であり、そして水素添加前の重合体ブロック B の 1, 2 結合量の平均が 6 2 モル%以上である水素添加ブロック共重合体 2 0 ~ 5 0 0 重量部を少なくとも配合し、

得られた組成物のメルトフローレート (MFR) が J I S K 7 2 1 0 に準じて温度 2 3 0 ° C、荷重 2 . 1 6 k g f の条件下で測定したところ、1 0 g / 1 0 分以上であることを特徴とするスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】 エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムを水素添加ブロック共重合体 1 0 0 重量部に対して 5 ~ 2 5 0 重量部配合した請求項 1 記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 3】 有機過酸化物をポリプロピレン樹脂 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 2 ~ 5 . 0 重量部配合した請求項 1 または 2 記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】 プロセスオイルを添加した請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を常温もしくは冷凍粉碎し、最大 1 . 0 0 m m の篩を通過した粒径を有するものであるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物。

【請求項 6】 請求項 1～4 のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を水中ホットカットし、球換算平均粒径が 1. 0 0 m m 以下であるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物。

【請求項 7】 請求項 5 もしくは 6 に記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物を用いてスラッシュ成形して得られた表皮体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明はスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物およびこれを用いた表皮体に係り、詳しくはポリプロピレン樹脂と相溶性の良好な水素添加ブロック共重合体を含み、溶融性があるシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物、および透明性が高く、物性値が高く、折り曲げ白化することなく、柔軟性に優れる表皮体に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

軟質の粉末材料を用いた粉末成形法として、軟質塩化ビニル樹脂粉末を用いた粉末スラッシュ成形法がインストルメントパネル、コンソールボックス、ドアトリム等の自動車内装品の表皮に広く採用されている。これはソフトな感触であり、皮シボやステッチを設けることができ、また設計自由度が大きいこと等の意匠性が良好なことによる。

【 0 0 0 3 】

この成形方法は、他の成形方法である射出成形や圧縮成形と異なり、賦形圧力をかけないので、成形時には粉末材料を複雑な形状の金型に均一付着させるためには粉体流動性に優れることが必要であり、金型に付着した粉体が溶融して無加圧下でも流動して皮膜を形成するために、溶融粘度が低いことも条件になっている。更に、金型を冷却して成形された表皮を金型より容易に離型できることも必要であった。

【 0 0 0 4 】

これを改善した一つの方法として、特開平 7 - 8 2 4 3 3 号公報には、ポリブ

ロピレン樹脂と特定のスチレン系熱可塑性エラストマーとを重量比 70/30～30/70 の割合で混合したものを粉碎して用いることが提案されている。

ここでは、スチレン系熱可塑性エラストマーがスチレン含量 20 重量%以下のスチレン・エチレンブチレン・スチレンブロック共重合体、スチレン含量 20 重量%以下のスチレン・エチレンプロピレン・スチレンブロック共重合体、そしてスチレン含量 20 重量%以下の水素添加スチレンブタジエンゴムから選ばれたものであり、ポリプロピレン樹脂との相溶性が良好で粉末成形に適した組成物になっている。

#### 【0005】

上記スチレン・エチレンブチレン・スチレンブロック共重合体において、水素添加前のブタジエン単量体単位を主体とするブロックの 1, 2 結合量の平均が 62 モル%以上の範囲にある水素添加ブロック共重合体を用いた例は記載されていない。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、ポリプロピレン樹脂と相溶性の悪いエラストマー、例えばエチレン・プロピレンゴム (EPR)、エチレンオクテン共重合体 (EOR)、スチレン含量 25% 以上のスチレン・エチレンブチレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレンプロピレン・スチレンブロック共重合体、水素添加スチレンブタジエンゴム等を配合すると、ポリプロピレン樹脂にエラストマー成分が均一に微分散しないために、成形性が悪くて、物性が低くなる。また、折り曲げ時に白化するといった問題が発生した。

#### 【0007】

本発明はこのような問題点を改善するものであり、ポリプロピレン樹脂と相溶性の良好な水素添加ブロック共重合体を用いることで、溶融性があるシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物、および透明性が高く、物性値が高く、折り曲げ白化することなく、柔軟性に優れる表皮体を提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】

即ち、本願の請求項 1 記載の発明では、スラッシュ成形に用いる粉末材料の素材となる熱可塑性エラストマー組成物であり、

ポリプロピレン樹脂 1 0 0 重量部に対し、

ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック A と水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B から構成され、重合体ブロック B の水素添加率が 9 0 % 以上であり、かつビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中に占める割合が 5 重量%を超え 2 5 重量%未満であり、そして水素添加前の重合体ブロック B の 1, 2 結合量の平均が 6 2 モル%以上である水素添加ブロック共重合体 2 0 ~ 5 0 0 重量部を少なくとも配合し、

得られた組成物の MFR が、J I S K 7 2 1 0 に準じて 2 3 0 ° C、2. 1 6 k g f の条件下で測定したところ、1 0 g / 1 0 分以上であり、スラッシュ成形に適する熱可塑性エラストマー組成物にある。

【0 0 0 9】

本願の請求項 2 記載の発明では、上記請求項 1 記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物に、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムを水素添加ブロック共重合体 1 0 0 重量部に対して 5 ~ 2 5 0 重量部配合したものであり、請求項 1 記載の組成物より MFR が大きく、粉末成形の成形性が良好になる。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムを水素添加ブロック共重合体 1 0 0 重量部に対して 5 ~ 2 5 0 重量部配合した

【0 0 1 0】

本願の請求項 3 記載の発明では、上記請求項 1 記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物に、有機過酸化物をポリプロピレン樹脂 1 0 0 重量部に対して 0. 0 2 ~ 5. 0 重量部配合したものであり、請求項 1 記載の組成物より MFR が大きく、粉末成形の成形性が良好になる。

【0 0 1 1】

本願の請求項 4 記載の発明では、上記請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にプロセスオイルを添加したものであり

、請求項 2 記載の組成物より M F R 値がさらに大きくなり、粉末成形において成形性が良好になる。

【 0 0 1 2 】

本願の請求項 5 記載の発明では、上記請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を常温もしくは冷凍粉碎し、最大 1 . 0 0 m m の篩を通過した粒径を有するものであるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物にあり、スラッシュ成形においてもピンホールのない粉末成形体を得ることができる。

【 0 0 1 3 】

本願の請求項 6 記載の発明では、上記請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物を水中ホットカットし、球換算平均粒径が 1 . 0 0 m m 以下であるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物にあり、ピンホールのない粉末成形体を得ることができる。

【 0 0 1 4 】

本願の請求項 7 記載の発明では、上記請求項 5 もしくは 6 に記載のスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー粉末物を用いてスラッシュ成形して得られた表皮体あり、この表皮体は透明性が高く、引張伸び、引張強度等の物性値が高く、柔軟性があり、折り曲げ白化することなく、溶融性および成形性に優れ、インストルメントパネル、コンソールボックス、ドアトリム等の自動車内装品の表皮として使用することができる。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明で使用するポリプロピレン樹脂は、ポリプロピレンホモポリマー、 $\alpha$ -オレフィンとのブロックあるいはランダム共重合体のいずれでもよいが、特に $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンを用いたブロックあるいはランダム共重合体が成形体の柔軟性の面からいって好ましい。また、圧力のかからない粉末スラッシュ成形に用いるためには、ポリプロピレン樹脂の溶融流動性の指数として J I S K 7 2 1 0 により 2 3 0 ° C、荷重 2 . 1 6 k g f の条件下で測定した M F R が 1 0 g / 1 0 分以上であることが必要であり、好ましくは 4 0 ～ 8 0 0 g / 1 0 分



である。

【0016】

また、MFRが10g/10分未満の溶融流動性に欠けるポリプロピレン樹脂を使用する場合には、ポリプロピレン樹脂100重量部に対して有機過酸化物を0.02～5.0重量部配合し、120～250℃の温度で混練してMFRを100～800g/10分になるようにポリプロピレン樹脂の低分子量化を図ることができる。

【0017】

更に、ポリプロピレン樹脂に有機過酸化物を添加して溶融混練した後に、本発明で使用する水素添加ブロック共重合体を溶融混練することができる。水素添加ブロック共重合体と有機過酸化物を同時に溶融混練した場合、水素添加ブロック共重合体が低分子量化して成形シートの表面へ移行し、熱老化後に表面に粘着性や光沢が発生する。

【0018】

上記有機過酸化物としては、通常、ゴム、樹脂の架橋に使用されているジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、ジアリルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-ヘキサ-3,1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサ-2,4,6-トリエン等があり、熱分解による1分間の半減期が150～250℃のものが好ましい。

【0019】

有機過酸化物は120～250℃の加熱下で混練する過程で、ポリプロピレン樹脂の主鎖を切断して分子量を低下させ、熱可塑性エラストマー組成物に高い溶融流動性をもたせる。有機過酸化物の添加量は熱可塑性エラストマー組成物中、0.02～5.0重量%であり、0.02重量%未満の場合にはポリプロピレン樹脂の主鎖を切断する分解能力が少なく、熱可塑性エラストマー組成物に高い溶融流動性を付与できなくなる。一方、5.0重量%を越えると、分解が過剰になり、粉体成形品の引張強度等の機械的特性が低下する。

## 【 0 0 2 0 】

本発明で使用する水素添加ブロック共重合体は、ポリプロピレン樹脂との相溶性に優れており、ポリプロピレン樹脂に混練すると柔軟になり、折曲げや白化しにくいスラッシュ形用熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

## 【 0 0 2 1 】

本発明で使用する水素添加ブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBから構成され、重合体ブロックBの水素添加率が90%以上であり、末端にある重合体ブロックの少なくとも1個が重合体ブロックBであり、好ましい構造としてはA-B、A-B-A-B、B-A-B-A-B、 $(B-A-B)_n-X$ （ここでnは2以上の整数、Xはカップリング剤残基を示す）。

## 【 0 0 2 2 】

また、ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ターシャルブチルスチレン等のアルキルスチレン、パラメトキシスチレン、ビニルナフタレン等のうちから1種、または2種以上から選ばれ、中でもスチレンが好ましい。上記ビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中に占める割合は5重量%を超え25重量%未満であり、柔軟性に富む表皮体を得るためには5～15重量%が適当である。

## 【 0 0 2 3 】

そして、本発明で使用する水素添加前のブタジエン単量体単位を主体とするブロックの1, 2結合量の平均が62モル%以上であり、62モル%未満の場合には、シートを折り曲げたときに白化したすくなる。上記水素添加ブロック共重合体の代表的なものとして、旭化成社製の商品であるタフテックL-515がある。

## 【 0 0 2 4 】

ポリプロピレン樹脂と本発明で使用する水素添加ブロック共重合体との混合量は、ポリプロピレン樹脂100重量部に対して20～500重量部であり、ポリ

プロピレン樹脂が多くなると、成形された表皮が硬くなり、一方少くなると引張強度が低下する。

【 0 0 2 5 】

また、本発明で使用する水素添加ブロック共重合体はポリプロピレン樹脂と相溶性が非常に良好である。ポリプロピレン樹脂中の水素添加ブロック共重合体が粒子径 1 5 ~ 2 0 n m で微分散していることも透過型電子顕微鏡により確認されている。

【 0 0 2 6 】

ポリプロピレン樹脂と水素添加ブロック共重合体を配合すると、ポリプロピレン樹脂に水素添加ブロック共重合体成分が均一に微分散することで、成形性が良好になり、物性値が高く、柔軟でかつ折り曲げ時に白化することのないスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物や表皮体が得られる。

【 0 0 2 7 】

本発明では、プロセスオイルを添加することにより組成物中のエラストマー成分に吸収されて溶融粘度を下げるとともに、表皮体の硬度を下げ、柔軟性をもたせる効果がある。上記プロセスオイルはゴム用に使用されるものであり、パラフィン系、ナフテン系、アロマ系に分類されるが、エラストマー成分との相溶性によりパラフィン系が好ましい。添加量は水素添加ブロック共重合体 1 0 0 重量部に対して 5 ~ 2 0 0 重量部が好ましい。2 0 0 重量部を越えると、引張物性が低下し、5 重量部未満になると、溶融粘度が下がり表皮が硬くなる。

【 0 0 2 8 】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムは吸油能に優れたエラストマーであり、水素添加ブロック共重合体と同時に配合することにより、ポリプロピレン樹脂の相溶性が良好になる。また、プロセスオイルと組成物中のオリゴマー成分を吸収する性質を有するもので、非結晶性のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と非結晶性のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体とから選択される少なくとも 1 種類である。好ましい $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン等の炭素原子数が 3 ~ 1 0 の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。特に、エチレンプロピレンゴム (E P R)、エチレン・オクテン共重合体 (E

OR) が好ましい。

【0029】

尚、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムは、本発明に使用する水素添加ブロック共重合体に比べてポリプロピレン樹脂に対する相溶性が劣っており、ポリプロピレン樹脂に混練、添加すると、 $\mu\text{m}$ 単位の大きさで分散するので、引張物性が低下する傾向にある。これに上記に示す吸油能に優れたエラストマーであるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体を添加した場合には、組成物中のオリゴマー成分とオイルを吸収してブリードをかなり阻止することができる。

【0030】

上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムの添加量は、水素添加ブロック共重合体100重量部に対して5～250重量部である。5重量部未満になると、組成物中のオリゴマー成分とオイルを十分に吸収できなくなり、また250重量部を越えると、ポリプロピレン樹脂との分散が悪くなり、引張物性が低下する傾向にある。

【0031】

熱安定剤としては、通常のポリオレフィンに用いられるものが使用できる。一般的には、フェノールとリン系の酸化防止剤を併用して使用するが、特に限定されるものではない。

また、光安定剤としては、ラジカル捕捉剤であるヒンダードアミン、ベンゾトリアゾール系のものが使用されることもある。

顔料は通常のオレフィン系に適した有機、無機のもものが使用される。更に、脂肪酸金属塩等の滑剤や炭酸カルシウム、タルク等の充填剤等が必要に応じて添加される。

【0032】

これらの配合物の混合は下記の6つの方法によって溶融混練される。

(1) MFRが100～800 g/10分のポリプロピレン樹脂に、水素添加ブロック共重合体を同時に添加し、これらを120～250°Cの温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

【0033】

(2) MFRが100～800 g/10分のポリプロピレン樹脂に、水素添加ブロック共重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴム等を同時に添加し、これらを120～250℃の温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

(3) MFRが100～800 g/10分のポリプロピレン樹脂に、水素添加ブロック共重合体、プロセスオイル、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴム等を同時に添加し、これらを120～250℃の温度で混練する方法であり、この場合には有機過酸化物を添加しない。

(4) 予めMFRが100 g/10分未満のポリプロピレン樹脂に有機過酸化物を0.02～5.0重量部添加し、120～250℃の温度で混練してMFRを100～800 g/10分に調整したポリプロピレン樹脂に、水素添加ブロック共重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴム等を同時に添加し、これらを120～250℃の温度で混練する方法がある。

#### 【0034】

(5) MFRが100 g/10分未満のポリプロピレン樹脂とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムに有機過酸化物を0.02～5.0重量部添加し、120～250℃の温度で混練した後、更にこれに水素添加ブロック共重合体を添加して120～250℃の温度で混練する方法がある。

#### 【0035】

(6) MFRが100 g/10分未満のポリプロピレン樹脂とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムとプロセスオイルに有機過酸化物を0.02～5.0重量部添加し、120～250℃の温度で混練した後、更にこれに水素添加ブロック共重合体を添加して120～250℃の温度で混練する方法がある。

#### 【0036】

添加混練方法は添加剤をV型ブレンダー、タンブラー、ヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドしたものを原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルはベント口より注入し、120～250℃の範囲に温度調節した二軸押出機で熔融混練してペレット化する。

#### 【0037】

また、密閉式混練機であるニーダー、バンバリーミキサー等によってエラストマー成分である水素添加ブロック共重合体とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムにプロセスオイルを添加して混練してペレット化した後、このペレットとポリプロピレン樹脂とドライブレンドして、120～250°Cの範囲に温度調節した一軸あるいは二軸押出機で熔融混練してペレット化することもできる。

## 【0038】

得られたペレットの熔融粘度であるMFRは温度230°C、荷重2.16 kgfの条件下で10g/10分以上が好ましい。これ未満になると、組成物の熔融流動性が小さくなって表皮にピンホールが発生する傾向がある。

## 【0039】

上記の配合から得られたペレットは、ターボミル、ピンミル、ハンマーミル等の衝撃型微粉碎機を用いて微粉碎される。この時通常では液体窒素を用いて冷凍粉碎される。また、配合によっては熔融樹脂をスプレあるいはディスクアトマイザーによって噴霧し冷却することによって粉体化することができる。

粉碎されたものは篩い等によって粒径が最大1.00mmの篩を通過したもので、平均一次粒径が100～800 $\mu$ mのものが多く集められ、これに有機あるいは無機の粉体性改良剤を添加、混合して粉末スラッシュ成形用使用する。

また、水中ホットカット方式により製造される場合も同様に平均一次粒径が100～800 $\mu$ mのものが多く集められ、粉末成形に用いることができる。

また、繊維状に細く押出されたストランドを1mm以下にカットしたものも使用できる。

## 【0040】

次いで、エラストマー組成物を用いて粉末スラッシュ成形を行う。この成形では組成物の融点以上に加熱された型にこれを主として重力で落下させて投入し、一定時間経過後に型を反転し、余分の組成物を回収箱に集める。型表面には組成物が層となって付着しており、時間経過とともに熔融してスキン層が形成される。そして、型を冷却してスキン層を脱型するものであり、これが繰り返し行われる。

## 【0041】

型の加熱方法としては、オイル循環あるいは熱風炉へ入れる方法が一般的である。オイル循環はパイプ配管配置により型温度調整が容易であるが、型面からのみ加熱される。一方、熱風炉を用いると、型面および成形物裏面の両面からの加熱が可能であるが、生産性を考慮して熱風を $300^{\circ}\text{C}$ 以上に設定することが多いため、成形物裏面の熱酸化劣化を起こさないように処方や条件を配慮する必要がある。

#### 【0042】

熱風方式は、粉末スラッシュ成形を多層（2ないし3）に行う時に有効である。即ち、加熱された型に最外層となる1回目の粉末をスラッシュ成形し、半溶融状態で2回目の粉末を付着させ、そして必要なら3回目もスラッシュ成形し、その後加熱溶融する。この場合、型面側のみからの加熱では、熱伝達が不充分なので成形物裏面からの加熱も可能な熱風炉方式が用いられることが多い。

#### 【0043】

##### 【実施例】

次に、本発明を具体的な実施例により更に詳細に説明する。

##### 実施例1、比較例1～6

実施例1、比較例1～6では、表1、2に示すポリプロピレン樹脂、水素添加ブロック共重合体、各種エラストマー、安定剤、滑剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、 $220^{\circ}\text{C}$ 、 $300\text{rpm}$ で混練して押出しペレット化した。

上記で得られたペレットを液体窒素に浸し、ターボミルT250-4J（ターボ工業社製）に投入して粉碎し、 $1,000\mu\text{m}$ の篩い通過分のみを集めた。

#### 【0044】

##### 実施例2～7、比較例7～10

実施例2～7、比較例7～10では、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）で2回混練りを行っている。1回目の混練りでは表に示すポリプロピレン樹脂、オレフィン樹脂、エチレン・オクテン共重合体（EOR）、有機過酸化物、滑剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、プロセスオイルをベント口より注入し

ながら230°C、100rpmで混練して押出しペレット化した。続いて、上記1回目の混練りで作製したペレットに、表1～3に示す水素添加ブロック共重合体、各種エラストマー、ポリエチレン樹脂、安定剤をタンブラーでドライブレンドしたものを、二軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM45）の原料供給ホッパーより供給し、200°C、300rpmで混練して押出しペレット化した。尚、表中の括弧はこの2回目で添加したものを示す。

上記で得られたペレットを液体窒素に浸し、ターボミルT250-4J（ターボ工業社製）に投入して粉碎し、1,000μmの篩い通過分のみを集めた。

#### 【0045】

次に、上記粉体組成物を用いて粉末スラッシュ成形を行った。粉末スラッシュ成形の方法としては、まず皮シボ模様のついた150mm×150mm×3mmの板をオープン中で250°Cに加熱し、その上に上記粉体組成物を約800gのせて10分間置いて付着させた後、熔融付着しなかった粉体を除いて、300°Cに調節したオープン中で60秒間加熱し、オープンより取り出し水冷して、厚さ約0.8mmの表皮を脱型した。

#### 【0046】

上記ペレットの熔融粘度、スラッシュ成形したシート成形性、シートの裏面の熔融状態、表皮の引張物性、折り曲げ白化の評価を下記の方法で行った。得られた結果を表1～3に示す。

#### 【0047】

熔融粘度はペレットをJIS K7210により230°C、荷重2.16kgfの条件下でメルトフローレートを測定した。

#### 【0048】

シート成形性はスラッシュ成形で得られたシートが均一に熔融するか、収縮していないかを目視で判断し、均一に熔融し収縮せずにシートになるものを「○」、均一なシートにならず、収縮が激しくて物性評価が不可能なものを「××」、また収縮の度合いに応じて「×」、「△」と評価した。

シート裏面の熔融状態においても、ほとんど熔融せずに粉体が残っているものを「××」とし、少し熔融した状態で粉体が残っているものを「×」、かなり溶



融しているけれども少し粉体が残っているものを「△」と評価した。

【 0 0 4 9 】

引張物性は、スラッシュ成形で得られた表皮を J I S 3 号ダンベルで打ち抜き、引張速度 2 0 0 mm / 分で引張強さと伸びを測定した。

【 0 0 5 0 】

シートの折り曲げた際の白化は、スラッシュ成形したシートを折り曲げて白化程度を目視で確認し、白化しないものを「○」、白化の激しいものを「××」、程度に応じて「×」、「△」と評価した。これらの結果を表 1 ～ 3 に併記する。

【 0 0 5 1 】

【表 1】

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
(PP)ランダム PP	*1	50	45	50				
軟質 PP 樹脂 1	*2						63	63
軟質 PP 樹脂 2	*3					50		
ホモ PP	*4				45	27		
(TPE) 1,2-SEB	*5	50	(24)	(35)	(24)	(18)	(29)	(37)
EOR	*6		15	15	15			
パラフィンオイル	*7		(12)		(12)	(5)	(8)	
ポリエチレン	*8		(4)		(4)			
(滑剤)アミド		0.15	0.15		0.15	0.15	0.15	0.15
シリコンオイル		0.6	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
(安定剤)抗酸化剤	*9	0.2	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
抗酸化剤	*10	0.2	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
光安定剤	*11	0.15	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
光安定剤	*12	0.15	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
有機過酸化物	*13		0.45	0.45	0.45	0.45	0.60	0.60
引張伸び(%)		650	533	633	192	600	642	800
引張強度(MPa)		7.40	7.88	7.42	4.65	8.08	7.03	9.82
MFR(g/10min)	*14	50	237	71	161	86	115	70
白化		○	○	○	○	○	○	○
シート成形性		○	○	○	○	○	○	○
シート表面の溶融状態		○	○	○	○	○	○	○

\*1 チッソ社製 ランダム PP XK0286

\*2 出光石油化学社製 軟質 PP 樹脂 E-2700X

\*3 出光石油化学社製 軟質 PP 樹脂 E-2640

\*4 チッソ社製 ホモ PP K5360

\*5 旭化成社製 水素添加ブロック共重合体 タフテック L-515

\*6 デュポンダウ社製 エチレンオクテン共重合体 EG8407

\*7 脂肪酸アミド

\*8 東レ・ダウ社製 シリコン含有 50%マスターバッチ

\*9 フェノール系抗酸化剤

\*10 リン系抗酸化剤 PEP-36

\*11 旭電化社製 紫外線吸収剤 LA-31

\*12 旭電化社製 HALS LA-57

\*13 日本油脂製 パーヘキサ 25B-40

\*14 230℃ 2.16kgf

【0052】

【表2】

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
(PP)ランダム PP	*1	50	50	50	50	50	
(TPE)SEBS1	*15	50					
SEPS	*16		50				
SEBS2	*17			50			
EPR	*18				50		
EOR	*6					50	
重合型 TPO	*19						100
(滑剤)アミド	*7	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
シリコンオイル	*8	0.60	0.60	0.6	0.60	0.60	0.60
(安定剤)抗酸化剤	*9	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
抗酸化剤	*10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
光安定剤	*11	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
光安定剤	*12	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
引張伸び(%)		80	20	溶融	シート	30	25
引張強度(MPa)		4.7	3.5	せず	ならず	6.1	2.86
MFR(g/10min)	*14	18	40	2	—	43	5
白化		×	×	—	×	×	○
シート成形性		△	×	×	×	×	×
シート表面の溶融状態		△	×	×	×	×	×

\*15 旭化成社製 タフテック H1052

\*16 クラレ社製 セプトン 2002

\*17 シェル化学社製 クレイトン G1650

\*18 JSR 社製 EP02P

\*19 三菱化学社製 Zelas5053

【0053】

【表 3】

		比 較 例			
		7	8	9	10
(PP)ランダム PP	*1	45	50	45	45
(TPE)SEBS1	*15	(24)	(35)		
SEBS2	*17			(24)	
EPR	*18				(24)
EOR	*6	15	15	15	15
重合型 TPO	*19				
パラフィンオイル		(12)		(12)	(12)
ポリエチレン		(4)		(4)	(4)
(滑剤)アミド	*7	0.15	0.15	0.15	0.15
シリコンオイル*	*8	0.60	0.60	0.6	0.60
(安定剤)抗酸化剤	*9	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
抗酸化剤	*10	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
光安定剤	*12	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
光安定剤	*12	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
有機過酸化物	*13	0.45	0.45	0.45	0.45
引張伸び(%)		20	30	シート	シート
引張強度(MPa)		2.0	2.5	ならず	ならず
MFR(g/10min)	*14	200	80	40	—
白化		×	×	—	—
シート成形性		△	△	××	××
シート裏面の溶融状態		△	△	××	××

## 【0054】

この結果、実施例 1～7 では、ペレットの MFR が 10 g / 10 分以上で溶融流動性に富み、シート成形性が良好であった。シート裏面も均一に溶融しており、収縮も見られなかった。しかし、比較例 1～10 においては、MFR が 10 g / 10 分以上であっても、シート成形性が悪かった。シート裏面を確認しても収縮が見られ、均一に溶融していなく凹凸が見られた。また、溶融不足のためシート表面に欠肉、ピンホールが生じていた。

## 【0055】

## 【発明の効果】

以上のように本願の各請求項記載の発明では、ポリプロピレン樹脂と水素添加ブロック共重合体からなるものであり、相溶性が良好なスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物を得ることができる。更に、上記スラッシュ成形

用熱可塑性エラストマー組成物や粉末物は、メルトフローレートが10 g/10分以上であって溶融流動性に富みスラッシュ成形時のシート成形性が良好である。

【0056】

また、ポリプロピレン樹脂と水素添加ブロック共重合体に、プロセスオイルとエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系重合体から選ばれる少なくとも一つ以上を添加し、これらを加熱下で混練することで、上記よりさらに溶融流動性が良好なスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物や粉末物を得ることができ、またこれを用いてスラッシュ成形して得た表皮体もシート裏面も均一に溶融しており、収縮も見られず、透明性が高く、物性値が高く、そして折り曲げても白化しにくい外観良好なものであった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶融性があってシート成形性に優れるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物、粉末物、および透明性が高く、物性値が高く、折り曲げ白化することなく、柔軟性に優れる表皮体を提供する。

【解決手段】 ポリプロピレン樹脂 1 0 0 重量部に対し、ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック A と水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B から構成され、重合体ブロック B の水素添加率が 9 0 % 以上であり、かつビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中に占める割合が 5 重量%を超え 2 5 重量%未満であり、そして水素添加前の重合体ブロック B の 1, 2 結合量の平均が 6 2 モル%以上である水素添加ブロック共重合体 2 0 ～ 5 0 0 重量部を少なくとも配合し、得られた組成物のメルトフローレート (MFR) が J I S K 7 2 1 0 に準じて温度 2 3 0 ° C、荷重 2 . 1 6 k g f の条件下で測定したところ、1 0 g / 1 0 分以上であるスラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物にある。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-331886
受付番号	50001406969
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年11月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年10月31日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006068]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号  
氏 名 ミツ星ベルト株式会社





PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed a true copy of the following  
application as filed with this office.

1. Date of Application : October 31, 2000
2. Application Number : Patent Application No.331886/2000
3. Applicant : Mitsuboshi Belting Ltd.

November 9, 2001

Commissioner, Patent Office

Kozo Oikawa

[Name of Document] Patent Application  
[Reference Number] PTA02553  
[Mailing] Director of Patent Office  
[IPC] C08L 23/12  
B60R 21/20  
[Inventor]  
[Address] Mitsuboshi Belting Ltd. in. No.1-21,  
4-chome,Hamazoe-dori, Nagata-ku, Kobe, Hyogo,Japan  
[Name] Hirohide Enami  
[Inventor]  
[Address] Mitsuboshi Belting Ltd. in. No.1-21,  
4-chome,Hamazoe-dori, Nagata-ku, Kobe, Hyogo,Japan  
[Name] Kenrou Ono  
[Inventor]  
[Address] Mitsuboshi Belting Ltd. in. No.1-21,  
4-chome,Hamazoe-dori, Nagata-ku, Kobe, Hyogo,Japan  
[Name] Kenji Kubomoto  
[Inventor]  
[Address] Mitsuboshi Belting Ltd. in. No.1-21,  
4-chome,Hamazoe-dori, Nagata-ku, Kobe, Hyogo,Japan  
[Name] Yoshihiro Toda  
[Applicant]  
[Register Number] 000006068  
[Postal code] 653  
[Address] No.1-21, 4-chome, Hamazoe-dori, Nagata-ku,  
Kobe, Hyogo, Japan  
[Name] Mitsuboshi Belting Ltd.  
[Representative] Norio Nishikawa  
[Means of Pay] Prepayment  
[Account Number] 010412  
[Amount of Fee] ¥ 21,000  
[Detail of Attached Papers]  
[document] Specification 1  
[document] Drawing 1  
[document] Abstract 1

[Name of Document] SPECIFICATION

[Title of the Invention] THERMOPLASTIC ELASTOMER

COMPOSITION AND POWDER FOR SLUSH MOLDING, AND SKIN  
FORMED THEREWITH

[Claims]

[Claim 1] A thermoplastic elastomer composition for a powder material used for slush molding, comprising:

100 parts by weight of a polypropylene resin; and  
20 to 500 parts by weight of a hydrogenated block copolymer, comprising at least one polymer block A of which the primary component is a vinyl aromatic hydrocarbon monomer unit and at least one polymer block B of which the primary component is a hydrogenated butadiene monomer unit, the polymer block B having a hydrogenated rate of 90% or more, the content of the vinyl aromatic hydrocarbon in the hydrogenated block copolymer being more than 5 weight% and less than 25 weight%, the polymer block B before the hydrogenation containing 62 mol% or more 1,2 bonds on average,

wherein the melt flow rate (MFR) of the resulting composition is 10 g/10 min or more at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with Japanese Industrial Standards (JIS) K7210.

[Claim 2] A thermoplastic elastomer composition for slush molding according to Claim 1, further comprising 5 to 250

parts by weight of an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber for 100 parts by weight of the hydrogenated copolymer.

[Claim 3] A thermoplastic elastomer composition for slush molding according to Claims 1 or 2, further comprising 0.02 to 5.0 parts by weight of an organic peroxide for 100 parts by weight of the polypropylene resin.

[Claim 4] A thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 3, further comprising a process oil.

[Claim 5] A thermoplastic elastomer powder for slush molding, prepared by freeze-pulverizing the thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 4 and having such particle size that the powder passes through a sieve of at most 1.00 mm.

[Claim 6] A thermoplastic elastomer powder for slush molding, prepared by hot-cutting in water the thermoplastic elastomer for slush molding according to any one of Claims 1 to 4 and having a sphere-converted mean particle size of 1.00 mm or less.

[Claim 7] A skin formed by slush-molding the thermoplastic elastomer powder for slush molding according to Claim 5 or 6.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a thermoplastic elastomer composition and powder for slush molding and a skin formed therewith. More specifically, it relates to a melt-flowable, sheet-formable thermoplastic elastomer composition and powder containing a hydrogenated block copolymer compatible with polypropylene resin and a highly transparent and flexible skin formed therewith, having high physical property values and no blushing arising from folding the skin.

[0002]

[Description of the Related Art]

As powder molding using soft powder materials, powder slush molding using plasticized polyvinyl chloride resin has been widely employed for the skins of automobile interior parts such as instrument panels, console boxes, and door trims. That is because the powder slush molding offers soft texture and good design functions including the design flexibility, allowing the skins to be given leather-like wrinkles or stitches.

[0003]

In this molding, which is different from injection molding and compression molding, incorporation pressure is not applied to the powder materials. Therefore the powder material was required to have high melt flowability in order to uniformly deposit in a complex-shaped metal mold. The

melt viscosity also was required to be low so that the powder deposited in a mold could melt and flow to form a film even on non-pressure condition. Further, it was necessary that the skin formed by cooling the mold should be easily released from the mold.

[0004]

As a modification of this molding, Japanese unexamined patent application publication No. 7-82433 offers the use of pulverized mixture of polypropylene resin and a specific thermoplastic styrene elastomer having a mixing ratio of 70/30 to 30/70 by weight.

The thermoplastic styrene elastomer is selected from among styrene-ethylene butylene-styrene block copolymers containing 20 weight% or less styrene, styrene-ethylene propylene-styrene block copolymers containing 20 weight% or less styrene, and hydrogenated styrene-butadiene rubber containing 20 weight% or less styrene, providing a composition compatible with polypropylene resin and suitable for powder molding.

[0005]

In the above mentioned styrene-ethylene butylene-styrene block copolymers, described is no hydrogenated block copolymer of which the block mainly comprising butadiene monomer units before the hydrogenation has 62 mol% or more 1,2 bonds on average.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

However, the problem arose from some elastomers poorly compatible with the polypropylene resin. That is, when, for example, blended were ethylene-propylene rubber (EPR), ethylene octene copolymer (EOR), styrene-ethylene butylene-styrene block copolymer containing 25 weight% or more styrene, styrene-ethylene propylene-styrene block copolymer, and/or hydrogenated styrene-butadiene rubber, the elastomer components did not uniformly disperse into polypropylene resin. Consequently the compositions resulted in having poor formability and low physical properties, bringing about blushing caused by folding.

[0007]

The present invention will solve the problems. An object of the present invention is to provide a thermoplastic elastomer composition and powder for slush molding having favorable melt flowability and sheet formability and a more flexible skin having high physical properties and transparency, without blushing caused by folding.

[0008]

[Means for Solving the Problems]

More specifically, Claim 1 of the present invention provides a thermoplastic elastomer composition for a powder

material used for slush molding, comprising:

100 parts by weight of a Polypropylene resin; and  
20 to 500 parts by weight of a hydrogenated block copolymer, comprising at least one polymer block A of which the primary component is an vinyl aromatic hydrocarbon monomer unit and at least one polymer block B of which the primary component is a hydrogenated butadiene monomer unit. The copolymer block B has a hydrogenated rate of 90% or more. The content of the vinyl aromatic hydrocarbon in the hydrogenated block copolymer is more than 5 weight % and less than 25 weight %. The polymer block B before the hydrogenation containing 62 mol% 1,2 bonds on average.

The melt flow rate (MFR) of the resulting composition is 10 g/10 min or more at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with JIS K7210.

[0009]

Claim 2 provides a thermoplastic elastomer composition for slush molding according to Claim 1, further comprising (3) 5 to 250 parts by weight of an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber for 100 parts by weight of the hydrogenated copolymer. The composition has a MFR larger than that of composition according to Claim 1.

[0010]

Claim 3 of the present invention provides a thermoplastic elastomer composition for slush molding



according to of Claims 1 , further comprising 0.02 to 5.0 parts by weight of an organic peroxide for 100 parts by weight of the polypropylene resin. The composition has a MFR larger than that of the composition according to Claims 1.

[0011]

Claim 4 of the present invention provides a thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 3, further comprising a process oil. The composition has a MFR even larger than that of the composition according to Claims 1 to 3 and has favorable formability in powder molding.

[0012]

Claim 5 of the present invention provides a thermoplastic elastomer powder for slush molding, prepared by freeze-pulverizing the thermoplastic elastomer composition for slush molding according to any one of Claims 1 to 4 and having such particle size that the powder passes through a sieve of at most 1.00 mm. By using the powder, a powder-molded matter is obtained without pinholes even in slush molding.

[0013]

Claim 6 of the present invention provides a thermoplastic elastomer powder for slush molding, prepared by hot-cutting in water the thermoplastic elastomer for

slush molding according to any one of Claims 1 to 4 and having a sphere-converted mean particle size of 1.00 mm or less. By using the powder, a powder-molded matter is obtained without pinholes.

[0014]

Claim 7 of the present invention provides a skin formed by slush-molding the thermoplastic elastomer powder for slush molding according to Claim 5 or 6. The skin is highly transparent and flexible, having high physical properties such as tensile elongation and tensile strength, hence capable of being used for automobile interior parts such as instrument panels, console boxes, and door trims.

[0015]

[Description of the Embodiments]

A polypropylene resin (1) used for the embodiment of the present invention may be a polypropylene homopolymer or a block or random copolymer comprising  $\alpha$ -olefin, and preferably a block copolymer comprising ethylene, which is used as  $\alpha$ -olefin, in view of sheet flexibility. For pressureless powder slash molding, MFR of polypropylene resin, a factor of melt flowability thereof, is required to be 10 g/10 min or more, preferably 40 to 800 g/10 min at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with JIS K7210.

[0016]

When the polypropylene resin lacking melt flowability, of which the MFR is less than 10 g/10 min, 100 parts by weight of the polypropylene resin may be blended with 0.02 to 5.0 part by weight of an organic peroxide and kneaded at 120 to 250°C to result in a lower molecular weight polypropylene resin having a MFR of 100 to 800 g/10 min.

[0017]

Further, the polypropylene resin kneaded with the organic peroxide may be melted and kneaded with a hydrogenated block copolymer to be used in the present invention. If the polypropylene resin is melted and kneaded with the hydrogenated block copolymer and the organic peroxide simultaneously, the hydrogenated block copolymer moves to the surface of the polypropylene resin sheet to be formed, resulting in a lower molecular weight copolymer. Then, after heat aging, the surface of the polypropylene resin becomes sticky and glossy.

[0018]

The above-mentioned organic peroxide generally is diacyl peroxide, peroxy ester, diacyl peroxide, di-t-butyl peroxide, t-butylcumyl peroxide, dicumyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butyl peroxy)-hexane-3,1,3-bis(t-butyl peroxy-isopropyl) benzene, and 1,1-di-butyl peroxy-3,3,5-trimethylcyclohexane, which are used for the cross-linking of rubber and resin. Preferably half life thereof for one

minute by thermal decomposition are 150 to 250°C.

[0019]

The organic peroxide, in the kneading process at 120 to 250°C, serves to lower the molecular weight of the polypropylene resin by cutting the main chain of the resin, thereby allowing the thermoplastic elastomer composition to have higher melt flowability. The organic peroxide is added 0.02 to 5.0 weight % for the thermoplastic elastomer composition. Since less than 0.02 weight % of the organic peroxide does not have enough decompositional ability to cut the main chain of the polypropylene resin, it cannot give high melt flowability to the thermoplastic elastomer composition. On the other hand, more than 5.0% of the organic peroxide bring about over-decomposition and lead to the deterioration of mechanical characteristics such as the tensile strength of powder-molded parts.

[0020]

The hydrogenated block copolymer used in the present invention has high compatibility with the polypropylene resin. Kneading the block copolymer with the polypropylene resin makes the mixture flexible, thereby providing a thermoplastic elastomer composition for slush molding resistant to folding and blushing.

[0021]

The above-described hydrogenated block copolymer

comprises at least one polymer block A of which the primary component is a vinyl aromatic hydrocarbon monomer unit and at least one polymer block B of which the primary component is a hydrogenated butadiene monomer unit. Here, the hydrogenated rate of the polymer block B is 90% or more. At least one of the polymer blocks positioned at ends is a polymer block B, and preferably the hydrogenated block copolymer has a structure A-B, A-B-A-B, B-A-B-A-B, or (B-A-B)<sub>n</sub>-X (n is an integer of 2 or more; X is a residue of a coupling agent).

[0022]

The vinyl aromatic hydrocarbon monomer unit is at least one selected from among, for example, alkyl styrenes such as styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, p-methylstyrene, and p-tert-butylstyrene, para-methoxystyrene, vinyl naphthalene, and the like, preferably styrene. The rate of the vinyl aromatic hydrocarbon is more than 5 weight % and less than 25 weight % for the hydrogenated block copolymer, and the rate of 5 to 15 weight % is suitable to obtain a highly flexible skin.

[0023]

The block mainly comprising butadiene monomer units before the hydrogenation has 62 mol% and more 1,2 bonds on average. If the bonds are less than 62 mol%, folding the sheet formed therewith easily raises the blushing in the

sheet. A representative example of such a hydrogenated block copolymer is "Tuftec L-515" made by Asahi Chemical Industry Co.

[0024]

The mixing rate of the hydrogenated block copolymer is 20 to 500 parts by weight for 100 parts by weight of the polypropylene resin. The higher the rate of the polypropylene resin is, the harder the skin surface to be formed is, and, in contrast, the lower the rate is, the lower the tensile strength is.

[0025]

The hydrogenated block copolymer used in the present invention is highly compatible with the polypropylene resin. It has been verified with a transmission electron microscope that the hydrogenated block copolymer having particle diameter of 15 to 20 nm is finely dispersed in the polypropylene resin.

[0026]

Blending the polypropylene resin and the hydrogenated block copolymer allows the hydrogenated block copolymer to be finely dispersed in the polypropylene resin uniformly, increasing the formability. Thereby, the thermoplastic elastomer composition for slush molding and the skin are obtained which have high physical property values and flexibility, not raising blushing at the folding thereof.

[0027]

By adding process oil in the present invention, the oil is absorbed into elastomer contained in the composition, and thereby the melt viscosity is lowered. Also the hardness of the skins is lowered, being flexible. The above-mentioned process oil is one used for rubbers, classified into paraffin, naphthene, and aromatic oil. Advantageously a paraffin oil is used as the process oil. The additive rate of the process oil is preferably 5 to 200 parts by weight for 100 parts by weight of the hydrogenated block copolymer (2). The rate of more than 200 parts by weight brings about deterioration of tensile property and the rate of less than 5 parts by weight brings about hard skin because the melt viscosity does not lower.

[0028]

Ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber is highly oil-absorbable elastomer. Simultaneously blending it with the hydrogenated block copolymer makes the polypropylene resin compatible. In addition, the rubber has a characteristics such as to absorb process oil and oligomers contained in the composition, and is at least one selected from ethylene- $\alpha$ -olefin copolymers and noncrystalline ethylene- $\alpha$ -olefin-nonconjugated diene copolymers. The  $\alpha$ -olefin preferably is one having 3 to 10 carbons such as propylene, 1-butene, or 1-octene, more advantageously ethylene-propylene rubber

(EPR) or ethylene-octene copolymer (EOR).

[0029]

The above-described ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber is less compatible with the polypropylene resin than the hydrogenated block copolymer to be used in the present invention. When the rubber is kneaded or blended with the polypropylene resin, it disperses in micrometers, thereby lowering the tensile property thereof. By adding to this the highly oil-absorbable ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer above, the oligomers contained in the composition and the oil are absorbed, so that bleed is avoided.

[0030]

The additive rate of the ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer is 5 to 250 parts by weight per 100 parts by weight of the hydrogenated block copolymer. If the rate is less than 5 parts by weight, the ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer cannot absorb oligomers contained in the composition nor the oil sufficiently. In contrast, if the rate is more the 250 parts by weight, the ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer is not dispersed into the polypropylene resin, so that the tensile strength tends to lower.

[0031]

As a thermal stabilizer, one used for typical polyolefins is employed. Normally phenolic and phosphorus oxidation inhibitors are used together with, but there is no



limit to the use of them.

In addition, hindered amine or benzotriazole may be used as photostabilizer.

As a colorant, organic or inorganic one suitable for typical olefins is employed. Further, if necessary, lubricants such as fatty acid metal and bulking agents such as calcium carbonate or talc are added.

[0032]

The compositions used at Claims 1 to 3 and 6 to 8 are melted and kneaded together with in accordance with the following six methods.

(1) A hydrogenated block copolymer is blended with a polypropylene resin having a MFR of 100 to 800 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250°C. In this case, organic peroxide is not added.

[0033]

(2) A hydrogenated block copolymer and an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber are simultaneously blended with a polypropylene resin having a MFR of 100 to 800 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250°C. In this case, any organic peroxide is not added.

(3) A hydrogenated block copolymer, a process oil, and ethylene  $\alpha$ -olefin copolymer rubber are added, simultaneously, into the polypropylene resin having MFR of 100 to 800 g per 10 minutes and kneaded together with at 120-250°C. In this

case, any organic peroxide is not added.

(4) A organic peroxide is blended 0.02 to 5.0 parts by weight, in advance, with a polypropylene resin having a MFR of 100 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250°C to alter the MFR into 100 to 800 g/10 min. A hydrogenated block copolymer (2) and an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber (3) are simultaneously blended with the polypropylene resin having the MFR of 100 to 800 g/10 min and kneaded together with at 120 to 250°C.

[0034]

(5) An organic peroxide is blended 0.02 to 5.0 parts by weight with a polypropylene resin having a MFR of less than 100 g/10 min and an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber, and kneaded together with at 120 to 250°C. Further, a hydrogenated block copolymer is blended and kneaded together with at 120 to 250°C.

[0035]

(6) The organic peroxide is blended 0.02 to 5.0 parts by weight with a polypropylene resin having a MFR of 100 g/10 min, an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber, and a process oil, and kneaded together with at 120 to 250°C. Further, a hydrogenated block copolymer is blended and kneaded together with at 120 to 250°C.

[0036]

In the blending step, additives dry-blending by a V

type blender, a tumbler, a Henschel mixer, or the like are supplied from the material supplying hopper and the process oil is infused through the vent port. The mixture is melted and kneaded by a biaxial extruder adjusted at a temperature of 120 to 250°C and formed into a pellet.

[0037]

Alternatively, process oil is blended with the hydrogenated block copolymer and the ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber, which are components of the elastomer, with an internal mixer such as a kneader or a Banbury mixer and kneaded together with. After the mixture is formed into a pellet, the pellet and polypropylene resin are dry-blended together with, and melted and kneaded by a uniaxial or biaxial extruder adjusted at a temperature of 120 to 250°C, subsequently formed into a pellet.

[0038]

MFR of the pellet, which represents the melt viscosity thereof, is preferably 10 g/10 min as measured at 230°C and under a load of 2.16 kgf. Otherwise, the skin tends to have pinholes because of the low melt flowability.

[0039]

The pellet formed with the above-described composition is pulverized with an impact-type pulverizer such as a turbo mill, a pin mill, or a hammer mill. In this case, the pellet normally is frozen by liquid nitrogen and pulverized.

Alternatively, depending on the composition, the melted resin may be sprayed with a spray or a disk atomizer to be cooled, thereby powdered.

The pulverized resin is sifted through 1.00 mm-sieve so that primary mean particle size is mainly 100 to 800  $\mu\text{m}$ . Then an organic or inorganic powder modifier is added and mixed with the resin and used for powder slush molding.

Also, the resin prepared by the hot cut method can be screened in primary mean particle size of 100 to 800  $\mu\text{m}$  in the same manner above and used for powder molding.

Fibrously extruded strands may be cut into 1 mm and less in order to be used for the molding.

[0040]

Following the above, slush molding is executed to the elastomer composition. In this molding, the composition is dropped, mainly by gravitation, into a mold heated to the melting point thereof or more. After a certain period, the mold is turned over, so that the excess of the composition is taken off into a collection box. The composition is deposited, gradually melting with time to form into a skin layer. Then the skin layer is cooled and removed from the mold. This process is repeated.

[0041]

The mold is heated generally by oil circulation or in a hot blast stove. Oil circulation provides easy temperature

control of the mold depending on piping configurations, but the mold is heated only from the surface thereof. In contrast, hot blast stoves provide heating from both the surface of the mold and the reverse face of the molded matter. Since the air in hot blast stoves is normally heated to 300°C or more in view of productivity, some measures about procedures and conditions require taking so that thermal oxidation does not cause deterioration of the reverse face of the molded matter.

[0042]

Air heating is effective in multilayer slush molding (two or three layers). That is, the first powder, which is to be an external layer, is slush-molded in the heated mold. The second powder is deposited on the semi-melted first layer, and if necessary, the third slush molding is executed. Then the layers are heated and melted. In this case, heating only the mold surface does not provide sufficient heat transfer. Therefore hot blast stoves allowing the reverse face of the molded composition as well as the mold surface to be heated is generally employed.

[0043]

[Examples]

The details of the present invention are described referring to the following specific examples.

EXAMPLE 1, COMPARATIVE EXAMPLES 1 to 6

In each of EXAMPLE 1 and COMPARATIVE EXAMPLES 1 to 6, a polypropylene resin, a hydrogenated block copolymer, an elastomer, stabilizers, and a lubricant, which are listed in Tables 1 and 2, were dry-blended with a tumbler. Each mixture was supplied from the material supplying hopper of a biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel), was kneaded at 220°C and 300 rpm, subsequently extruded and formed into a pellet.

After the pellet was immersed in liquid nitrogen, it was pulverized in a turbo mill, T250-4J (made by TURBO KOGYO). The pulverized matter was sifted through a 1000  $\mu$ m-sieve and the matter that passed through the sieve is collected.

[0044]

EXAMPLES 2 to 7, COMPARATIVE EXAMPLES 7 to 10

In each of EXAMPLES 2 to 7 and COMPARATIVE EXAMPLES 7 to 10, components were kneaded twice with the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel). First, dry-blended were a polypropylene resin, an olefin resin, an ethylene octene copolymer (EOR), an organic peroxide, and a lubricant with a tumbler. Supplied from the material supplying hopper of the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel), each dry-blended mixture was kneaded at 230°C and 100 rpm with a process oil supplied from a vent port, and extruded to form into a pellet. Then, dry-blended were a hydrogenated block

copolymer, an elastomer, a polyethylene resin, and stabilizers, which are listed in TABLEs 1 to 3, with a tumbler, subsequently supplied to the pellet prepared by the first kneading from the material supplying hopper of the biaxial extruder (PCM45 made by Ikegai Steel) and kneaded at 230°C and 300 rpm. Each mixture was extruded and formed a pellet. The parenthetical materials in the tables are substances added at the second kneading.

Immersed in liquid nitrogen, the pellet prepared according to the above was pulverized in the turbo mill, T250-4J (made by TURBO KOGYO), subsequently sifted through a 1000 µm-sieve to select the substance that passed through the sieve.

[0045]

Then, the above-described powdery composition was molded by slush molding. The procedure of the powder slush molding was as follows. A board of 150 mm × 150 mm × 3 mm having leather-like wrinkles was heated to 250°C in a oven. On the board, 800 g of the powdery composition was deposited, remaining for 10 minutes to stick on the board. After the powder which was not melted nor stuck was removed, the remainder was heated in a oven of 300 °C for 60 seconds; the stuck powder taken out of the oven was cooled down. Then a skin 0.8 mm thick was removed from the mold.

[0046]

Evaluated as follows were the melt viscosity of the above-described pellets, the formability of slush-molded sheets, the melted states of the reverse faces of the sheets, the tensile property of the skins, and the blushing arising from folding sheets. The results are shown in TABLEs 1 to 3.

[0047]

For each melt viscosity, melt flow rate was measured at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with JIS K7210.

[0048]

For each sheet formability, visually determined was whether the sheet formed by the slush molding had been uniformly melted and whether it was shrunk. For each sheet without shrinkage prepared through uniformly melting, "O" is marked in the tables. For each non-uniform sheet for which the evaluation is impossible because of a large amount of shrinkage, "xx" is marked. Further, "x" or "Δ" is marked depending on the degree of shrinkage.

The melting states of the reverse faces of the sheets were evaluated likewise. For each powder-remaining sheet formed through scarcely melting, "xx" is marked in the tables. For each powder-remaining sheets formed through slightly melting, "x" is marked. For each slightly powder-remaining sheets formed through nearly melting, "Δ" is marked.



[0049]

For each tensile property, tensile strength and elongation are measured for each skin punched out with a JIS No.3-dumbbell at a testing speed of 200 mm.

[0050]

Each blushing caused by folding a sheet was visually evaluated through folding slush-molded sheets. "O" is marked in the table for each non-blushing sheet. "xx" is marked for each seriously blushing sheet. "x" or "Δ" is marked depending on the degree of bushing. These results are shown in TABLEs 1 to 3.

[0051]

[TABLE 1]

		EXAMPLE						
		1	2	3	4	5	6	7
Component(1) Random PP	*1	50	45	50	--	--	--	--
Component(1) Flexible PP resin 1	*2	--	--	--	--	--	63	63
Component(1) Flexible PP resin2	*3	--	--	--	--	50	--	--
Component(1) Homo PP*	*4	--	--	--	45	27	--	--
Component(2) (TPE)1,2-SEB	*5	50	(24)	(35)	(24)	(18)	(29)	(37)
Component(3) EOR	*6	--	15	15	15	--	--	--
Paraffin oil	*7	--	(12)	--	(12)	(5)	(8)	--
Polyethylene	*8	--	(4)	--	(4)	--	--	--
(Lubricant)Amide		0.15	0.15	--	0.15	0.15	0.15	0.15
Silicone oil		0.6	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
(Stabilizer) Anti-oxidant	*9	0.2	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
Anti-oxidant	*10	0.2	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
Photostabilizer	*11	0.15	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
Photostabilizer	*12	0.15	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
Organic peroxide	*13	--	0.45	0.45	0.45	0.45	0.60	0.60
Tensile elongation (%)		650	533	633	192	600	642	800
Tensile strength (MPa)		7.40	7.88	7.42	4.65	8.08	7.03	9.82
MFR (g/10min)	*14	50	237	71	161	86	115	70
Blushing		0	0	0	0	0	0	0
Sheet formability		0	0	0	0	0	0	0
Melted state of reverse face		0	0	0	0	0	0	0

\*1 Random PP XK0286 made by Chisso Corporation

\*2 Flexible PP resin E-2700X made by Idemitsu Petrochemical

\*3 Flexible PP resin E-2640 made by Idemitsu Petrochemical

\*4 Homo PP K5360 made by Chisso Corporation

\*5 Hydrogenated block copolymer Tuftec L-515 made by Asahi Chemical Industry

\*6 Ethylene octene copolymer EG8407 made by DuPont Dow

\*7 Fatty acid amide

\*8 Masterbatch containing 50% silicone made by Dow Toray

\*9 Phenolic anti-oxidant

\*10 Phosphorous anti-oxidant PEP-36

\*11 Ultraviolet absorber LA-31 made by Asahi Denka

\*12 HALS LA-57 made by Asahi Denka

\*13 Perhexa 25B-40 made by NOF Corporation

\*14 230° C, 2.16 kgf

[0052]

[TABLE 2]

		COMPARATIVE EXAMPLE					
		1	2	3	4	5	6
Component(1) Random PP	*1	50	45	50	50	50	--
Component(4) (TPE)SEBS1	*15	50	--	--	--	--	--
Component(4) SEPS	*16	--	50	--	--	--	--
Component(4) SEBS2	*17	--	--	50	--	--	--
Component(3) EPR	*18	--	--	--	50	--	--
Component(3) EOR	*6	--	--	--	--	50	--
Polymerized TPO	*19	--	--	--	--	--	100
(Lubricant)Amide	*7	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Silicone oil	*8	0.6	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
(Stabilizer) Anti-oxidant	*9	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Anti-oxidant	*10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Photostabilizer	*11	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Photostabilizer	*12	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Tensile elongation (%)		80	20	not	non-	30	25
Tensile strength (MPa)		4.7	3.5	melted	sheet	6.1	2.86
MFR (g/10min)	*14	18	40	2	--	43	5
Blushing		x	x	--	xx	x	0
Sheet formability		Δ	x	xx	xx	x	x
Melted state of reverse face		Δ	x	xx	xx	x	x

\*15 Tuftec H1052 (95% and more hydrogenated, containing 20%-styrene)  
made by Asahi Chemical Industry

\*16 SEPTON 2002 made by Kuraray

\*17 KRATON G1650 made by Shell Chemicals

\*18 EP02P made by JSR

\*19 Zelas 5053 made by Mitsubishi Chemical

[0053]

[TABLE 3]

		COMPARATIVE EXAMPLE			
		7	8	9	10
Component(1) Random PP	*1	45	50	45	45
Component(4) (TPE)SEBS1	*15	(24)	(35)	--	--
Component(4) SEBS2	*17	--	--	(24)	--
Component(1) Homo PP*4		--	--	--	45
Component(3) EOR	*18	--	--	--	(24)
Component(3) EOR	*6	15	15	15	15
Polymerized TPO	*19	--	--	--	--
Paraffin oil		(12)	--	(12)	(12)
Polyethylene		(4)	--	(4)	(4)
(Lubricant)Amide	*7	0.15	0.15	0.15	0.15
Silicone oil	*8	0.60	0.60	0.6	0.60
(Stabilizer) Anti-oxidant	*9	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
Anti-oxidant	*10	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
Photostabilizer	*11	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
Photostabilizer	*12	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)
Organic peroxide	*13	0.45	0.45	0.45	0.45
Tensile elongation (%)		20	30	non-sheet	Non-sheet
Tensile strength (MPa)		2.0	2.5		
MFR (g/10min)	*14	200	80	40	--
Blushing		x	x	--	--
Sheet formability		Δ	Δ	xx	xx
Melted state of reverse face		Δ	Δ	xx	xx

[0054]

As a result, the pellets of EXAMPLES 1 to 7 had the MFRs of 10 g/10 min and more, showing sufficient melt flowability and sheet formability. The reverse faces of the sheets also uniformly melted and no shrinkage thereof was observed. In contrast, the sheets of COMPARATIVE EXSAMPLES 1 to 10 had poor sheet formability even though the MFRs were 10 g/10 min and more. The reverse faces of the sheets had not melted uniformly and shrinkage and irregularity are observed. In addition, melt deficiency caused pinholes and underfills.

[0055]

[Effects of the invention]

As described above, the invention described in each Claim of this application comprising a polypropylene resin and a hydrogenated block copolymer provides favorably compatible thermoplastic elastomer compositions and powders for slush molding.

Further, the compositions and powders have melt flow rates of 10 g/10 min and more, showing sufficient melt flowability and favorable sheet formability.

[0056]

Also, the polypropylene resin and a hydrogenated block copolymer are added at lease a process oil and ethylene  $\alpha$ -olefin copolymer rubber and kneaded together under heating,

thereby provides more favorably compatible thermoplastic elastomer compositions and powders for slush molding. The skins obtained by slush-molding the compositions or the powders are uniformly melted even in the reserve surface, thereof have no shrinkage, high transparency, high physical property values, and good appearance owing to the resistance to blushing at folding the skins.

[Name of Document]        ABSTRACT

[Abstract]

[Object]    To provide a highly sheet-formable thermoplastic elastomer for slush molding and a highly transparent and flexible skin formed therewith having high physical property values and resistance to blushing caused by folding.

[Solving Means]    Solving means is in the thermoplastic elastomer composition for a powder material used for slush molding, comprising: 100 parts by weight of a Polypropylene resin; and 20 to 500 parts by weight of a hydrogenated block copolymer, comprising at least one polymer block A of which the primary component is an vinyl aromatic hydrocarbon monomer unit and at least one polymer block B of which the primary component is a hydrogenated butadiene monomer unit. The copolymer block B has a hydrogenated rate of 90% or more. The content of the vinyl aromatic hydrocarbon in the hydrogenated block copolymer is more than 5 weight % and less than 25 weight %. The polymer block B before the hydrogenation contains 62 mol% 1,2 bonds on average. The melt flow rate (MFR) of the resulting composition is 10 g/10 min or more at 230°C and under a load of 2.16 kgf in accordance with JIS K7210.

[Selected Figure]        Nothing

C E R T I F I C A T I O N

I, Kijuro Tanida  
of No.4-129-404, naka 1-chome, kouyou-cho, Higashinadaku, kobe,  
Hyogo, Japan hereby certify that I am the translator of the certified  
official copy of the documents in respect of an application for  
a patent application filed in Japan on October 31 , 2000, application  
No. 331886/2000, and of the official certificate attached thereto,  
and certify that the following is a true and correct translation to  
the best of my knowledge and belief.

Kijuro Tanida

( Kijuro Tanida )

Date this 10 day of December, 2001